

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040990

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C08G 63/78
C08L 67/04

(21)Application number : 2001-231608

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 31.07.2001

(72)Inventor : MIHARA TAKASHI

IMAMURA AKIYUKI

KAMIKURA MASAO

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYHYDROXYCARBOXYLIC ACID-BASED COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for producing a polyester copolymer having high molecular weight, impact resistance, flexibility and biodegradability and to provide an impact resistance-imparting agent to a polyhydroxycarboxylic acid.

SOLUTION: A method for producing a polyhydroxycarboxylic acid-based copolymer is characterized in that the polyhydroxycarboxylic acid having a weight average molecular weight of 5,000-400,000 (A) and a polyester having a weight average molecular weight of 5,000-200,000 which comprises a dicarboxylic acid and diol (B) are melted and a transesterification catalyst (C) is added to perform a transesterification reaction under a reduced pressure. The impact resistance-imparting agent for the polyhydroxycarboxylic acid comprises the copolymer obtained by the method and a polyester composition contains the agent and the polyhydroxycarboxylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-40990
(P2003-40990A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 G 63/78	Z B P	C 0 8 G 63/78	Z B P 4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-231608(P2001-231608)

(22) 出願日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 三原 崇

千葉県佐倉市大崎台1-27-1 B308

(72) 発明者 今村 彰志

千葉県佐倉市大崎台2-15-13

(72) 発明者 上倉 正雄

千葉県佐倉市大蛇町677-43

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子量、耐衝撃性、柔軟性、生分解性を有するポリエステル共重合体を得る新規な製造方法、ポリヒドロキシカルボン酸に対する耐衝撃性付与剤の提供。

【解決手段】 重量平均分子量5,000~400,000のポリヒドロキシカルボン酸(A)と、重量平均分子量5,000~200,000のジカルボン酸とジオールとからなるポリエステル(B)とを熔融させ、次いでエステル交換触媒(C)を添加し減圧下でエステル交換反応させることを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法。および、該製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体からなるポリヒドロキシカルボン酸用の耐衝撃性付与剤、並びに該耐衝撃性付与剤及びポリヒドロキシカルボン酸とを含有するポリエステル組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量5,000～400,000のポリヒドロキシカルボン酸(A)と、重量平均分子量5,000～200,000のジカルボン酸とジオールとからなるポリエステル(B)とを溶融させ、次いでエステル交換触媒(C)を添加し減圧下でエステル交換反応させることを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法。

【請求項2】 5,000パスカル以下の減圧度で反応させる請求項1に記載のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法。

【請求項3】 反応温度が100～280℃である請求項1又は2に記載のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法。

【請求項4】 エステル交換触媒(C)が、 $Ti(OC_nH_{2n+1})_4$ (式中のnは、1～8の整数を示す。)で表されるものである請求項1～3のいずれか一項に記載のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法。

【請求項5】 ポリヒドロキシカルボン酸(A)がポリ乳酸である請求項1～4のいずれか一項に記載のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法。

【請求項6】 ジカルボン酸とジオールとからなるポリエステル(B)が、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族ポリエステル、又は脂肪族・芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族・芳香族ポリエステルである請求項1～5のいずれか一項に記載のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法。

【請求項7】 ポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)が質量比で(A):(B)=99:1～20:80の割合である請求項1～6のいずれか一項に記載のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体からなるポリヒドロキシカルボン酸用の耐衝撃性付与剤。

【請求項9】 ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体が、10,000以上の重量平均分子量で、かつガラス転移温度が60℃以下である請求項8に記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項10】 ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体が、その20℃における貯蔵弾性率が2.5ギガパスカル以下のものである請求項8又は9に記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項11】 請求項8～10のいずれか一項に記載の耐衝撃性付与剤とポリヒドロキシカルボン酸とを含有するポリエステル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の新規な製造方法に関する。また、該製造方法によって得られるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体及び該共重合体からなり、ポリヒドロキシカルボン酸類に優れた耐衝撃性を付与する耐衝撃性付与剤、及び該付与剤を含有する耐衝撃性に優れたポリヒドロキシカルボン酸に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、プラスチック製品は、各種の食品包装材料、農業用資材、医療器具、接着剤、雑貨用など様々な分野に用いられている。代表的な汎用樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン等が知られている。

【0003】しかしながら、これらプラスチック製品の使用後の最終処分方法としては、焼却や埋め立てが行われているのが実情である。また、こうした廃棄物によって、埋立地の不足、景観阻害、海洋生物への脅威等の地球規模の環境問題を引き起こしている。

【0004】このような背景からプラスチックの大量生産・消費・廃棄型の経済社会システムから循環型経済社会システムへの移行が強く求められている。そして、これに対応する形で生分解性プラスチックの市場展開がクローズアップされている。

【0005】生分解性ポリマーは、次の3つに大別される。澱粉などの天然系、ポリヒドロキシブチレートをはじめとする微生物産系、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等の化学合成系である。

【0006】これら生分解性ポリマーは、一般プラスチックと異なり、容易に完全分解し、最終的には水と二酸化炭素になる。また、燃焼カロリーが低いため、焼却した場合も炉を痛めることがなく、燃焼時に有害なガスを発生しない特徴を有する。出発原料に再生容易な植物資源を利用出来るため、枯渇する石油資源から脱却できる。これらの利点から、現在、汎用樹脂の代替として期待されている。

【0007】とりわけ、ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類は、トウモロコシなどの天然原料から合成され、透明性、耐熱性、溶融成形性、強靱、高剛性等に優れていることが知られている。しかし、非常に脆いため、成形品等への応用は限定される。そのため、ポリ乳酸に可塑剤を添加することや共重合により改質法で、ポリ乳酸の優れた諸物性を維持し、脆さの改善即ち柔軟性、耐衝撃性を向上させる研究が行われてきた。

【0008】例えば、ポリ乳酸に可塑剤を添加する例としては、米国特許第1995970号報の明細書には、ポリ乳酸にジブチルフタレート及びニトロセルロースを添加して柔軟化、引き裂き強度の強化方法が開示されている。米国特許第3498957号明細書には、重合中にグリコールジエステルや二塩基酸ジエステルを添加す

ることによりポリ乳酸の重合中の粘度を低下させる溶融時の可塑剤について開示されている。

【0009】米国特許第5180765号明細書には、ポリ乳酸に、乳酸オリゴマーやラクタイドを添加して柔軟化する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、耐熱性の低下やポリマー自身の加水分解が起こりやすくなるなどの問題が知られている。

【0010】欧州公開特許第226061号公報には、医療材料への応用として、クエン酸トリエチルなどの可塑剤を含有するポリ乳酸組成物が開示されている。また、特開平2-117号公報には、酢酸エステル類を可塑剤として含有するポリ乳酸組成物が開示され、医療用のフィルム、ロッドなど体内埋め込み用の生体材料の可塑化技術として有用であることが開示されている。

【0011】特開平4-335060号公報には、ポリ乳酸と可塑剤を含む組成物、さらに詳しくは、フタル酸エステル、脂肪酸二塩基酸エステル、リン酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、脂肪酸エステル、多価アルコールエステル、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤又はそれらの混合物等、通常の汎用樹脂用の汎用可塑剤を含むポリ乳酸組成物が開示されている。

【0012】これらの技術でポリ乳酸の柔軟化は可能であるが、可塑化されたポリ乳酸の耐熱性が大きく低下したり、柔らかい反面、衝撃強度が伴わなかったり、折り曲げ時のひび割れ性や、混練時にポリ乳酸の分子量低下を伴う等、未だに多くの問題点がある。また、これら低分子可塑剤は、プロセス時の可塑剤の気化や、ブリードアウトの問題が避けられなかった。

【0013】また、ポリエステル系可塑剤も十分な柔軟性は得にくく、保存時のブリードアウトも激しかった。その他の高分子系可塑剤としては、ポリカプロラクトンなどのポリエステル類や、ポリエーテル類が報告されており、特開平8-199052号公報には、ポリエーテル類がポリ乳酸の可塑剤として有用であることが開示されており、特開平8-283557号公報には、脂肪酸ジカルボン酸と脂肪酸ジオールからなる脂肪酸ポリエステルが、ポリ乳酸を主体とするポリマーの軟質化を目的とする可塑剤として有用であることが開示されている。

【0014】しかし、いずれの場合も、ポリ乳酸の衝撃強度を若干改善する量しか添加できず、大幅な軟質化を図ろうとすると低分子量の可塑剤の場合と同様に耐熱温度の低下とブリードアウトを招き、また可塑剤の種類、添加量によっては透明性も低下する。また柔軟性は付与できるものの、衝撃に対して弱く、耐クレージング性も低いという欠点があった。

【0015】さらに特開平9-137047号公報は、ラクタイドと低融点のポリエステルを共重合し、更に第3成分として、これと類似な構造を有するコポリマー又はホモポリマーを添加したポリ乳酸組成物について開示されている。

【0016】しかしながら、記載の低融点ポリエステルは融点が130℃以下であっても結晶性が高く、ガラス転移温度が高い脂肪酸ポリエステルは、第3成分を添加しても衝撃強度の向上の程度は低い。これは、衝撃強度が必ずしも添加物の融点や母体ポリマーとの構造類似性だけでは、ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類の衝撃強度改善を果たせないことを示唆している。

【0017】一方、共重合法では、特開平7-173266号公報にラクタイドと、芳香族ジカルボン酸及び／又は脂肪酸ジカルボン酸と脂肪酸ジオールとからなる芳香族及び／又は脂肪酸ポリエステルを開環重合触媒の存在下に反応させて得られる乳酸系共重合ポリエステルの製造方法が開示されている。この製造方法により得られる乳酸系共重合ポリエステルのシートは、優れた柔軟性と透明性を示すとの記載がある。しかし、市販されており入手が容易なポリ乳酸を用いて乳酸系共重合ポリエステルを製造する方法はこれまで知られていなかった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、ポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルを用い、十分な高分子量、耐衝撃性、柔軟性、生分解性を有するポリエステル共重合体を得る新規な製造方法、とくにポリヒドロキシカルボン酸がポリ乳酸の場合には、さらに透明性を有するポリエステル共重合体を得る新規な製造方法を提供することにある。

【0019】また、本発明が解決しようとする課題は、ポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルを用い、ポリヒドロキシカルボン酸に対し優れた耐衝撃性、柔軟性を付与し、耐熱性を維持し、ブリードアウトを抑制することができる耐衝撃性付与剤、及び該剤を得る新規な製造方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究した結果、エステル交換触媒の存在下でポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルとを溶融させ、減圧下で反応させることにより、十分な高分子量、用途に応じた耐衝撃性、柔軟性、生分解性を有する共重合体が得られることを見出し本発明を解決するに至った。また、該共重合体がポリヒドロキシカルボン酸類に対して、優れた柔軟性、耐衝撃性を向上させ、さらに耐熱性を維持し、ブリードアウトを抑制することができ、特にポリヒドロキシカルボン酸がポリ乳酸の場合には透明性を維持することができる改質剤として用いることができることを見出し、本発明を解決するに至った。

【0021】即ち、本発明は、重量平均分子量5,000～400,000のポリヒドロキシカルボン酸(A)と、重量平均分子量5,000～200,000のジカルボン酸とジオールとからなるポリエステル(B)とを溶融させ、次いでエステル交換触媒(C)を添加し減圧

下でエステル交換反応させることを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法を提供するものである。また本発明は、該製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体からなるポリヒドロキシカルボン酸用の耐衝撃性付与剤、並びに該耐衝撃性付与剤及びポリヒドロキシカルボン酸とを含有するポリエステル組成物を提供するものである。

【0022】

【発明の実施の形態】重量平均分子量5,000~400,000のポリヒドロキシカルボン酸(A)と、重量平均分子量5,000~400,000のジカルボン酸とジオールとからなるポリエステル(B)とを溶解させ、次いでエステル交換触媒(C)を添加し、減圧下でエステル交換反応させることを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルとの共重合体(以下、ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体という。)の製造方法について以下に説明する。

【0023】はじめに、本発明のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、原料であるポリヒドロキシカルボン酸(A)とジオールとジカルボン酸とからなるポリエステル(B)とを反応器に供給し、100~280℃で不活性ガス雰囲気下で溶解させる。

【0024】ここで反応器は、特に限定されるものではないが、例えば、バッチ式反応器として、攪拌翼の付いた、たて型又は横型タンク式リアクター又はニーダー等が挙げられる。連続式反応器として、2軸混練押出機などが好ましく挙げられる。2軸混練押出機は、同方向又は異方向に回転する軸に、互いにかみ合うスクリュウを取り付けたもので、更にシリンダー(筒状部)には原料や添加剤の供給及び脱揮、不活性ガスの供給、減圧下での反応のための減圧装置、及びその排気等を行なうベント孔、すなわち、開口面積が大きく、多数個の孔、具体的には1個から5個設けたもの等を用いることができる。これら付設した2軸混練押出機は、原料又は重合中及び重合後のポリマーは、極めて効果的に攪拌、溶解混合、移送され、反応を速やかに進行させることができる。この他に1軸混練押出機を使用することができるが、混練効率の観点から、2軸混練押出機を用いることが好ましい。

【0025】溶解したポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)との混合物に、エステル交換触媒(C)を添加し、反応温度100~280℃、減圧度5,000パスカル(以下、Paと省略することがある。)以下でエステル交換反応を行う。

【0026】ここで本発明で使用するポリヒドロキシカルボン酸(A)は、分子内にヒドロキシル基を有する脂肪族カルボン酸類の繰り返し単位からなるものであり、例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリグリコール酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリ

レート、ポリ乳酸/グリコール酸共重合体、ポリヒドロキシブチレート/バリレート共重合体等が挙げられ、これらの混合物であってもよい。また、ポリ乳酸のように繰り返し単位中に不斉炭素有する場合、L体、D体、L体とD体の混合物すなわちラセミ体のいずれであってもよい。

【0027】また、ポリヒドロキシカルボン酸(A)は、ヒドロキシカルボン酸を脱水重縮合して得られるものでもよいし、ラクタイド、グリコライドのようなラクトン類を開環重合して得られたものでもよい。

【0028】本発明で使用されるポリヒドロキシカルボン酸(A)は、重量平均分子量で5,000~400,000、さらに10,000~250,000の範囲のものが好ましく用いられる。

【0029】一方、本発明で使用されるポリエステル(B)は、重量平均分子量5,000~200,000、さらに好ましくは10,000~200,000、より好ましくは20,000~15,000、特に好ましくは20,000~100,000の芳香族ジカルボン酸及び/又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる芳香族及び/又は脂肪族ポリエステルが用いられる。

【0030】本発明で使用されるポリエステル(B)は、例えば下記に示されるジオールとジカルボン酸との組み合わせから、公知慣用の重縮合反応により得られるポリエステルを用いることができる。

【0031】本発明に用いるジオールは、鎖状炭化水素、脂環式炭化水素有する脂肪族ジオールであれば特に種類を問わないが、なかでも炭素原子数2~45の脂肪族ジオールが好ましく挙げられ、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3,3-ジエチル-1,3-プロパンジオール、

【0032】3,3-ジブチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,3-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、n-ブトキシエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ダイマージオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコー

ル、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、キシリレングリコール、フェニルエチレングリコールなどが挙げられる。また、これらのジオールを2種類以上併用して使用することもできる。

【0033】一方、本発明に用いるジカルボン酸は、鎖状炭化水素、脂環式炭化水素を有する脂肪族ジカルボン酸、又は芳香族環を有する芳香族ジカルボン酸であれば特に種類は問わないが、このうち、炭素原子数4~45の脂肪族ジカルボン酸又は炭素原子数4~45の芳香族ジカルボン酸が好ましく挙げられ、例えば、脂肪族ジカルボン酸としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸；フマル酸の如き不飽和脂肪族ジカルボン酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。また、これらのジカルボン酸を2種類以上併用して用いることもできる。

【0034】上記、ジオールとジカルボン酸とからなるポリエステル(B)の融点は150℃以下のものが好ましく用いられる。ポリエステルの融点の例としては、以下に限定するものではないが、ポリエチレンサクシネートが約102℃、ポリプロピレンサクシネートが約-2℃、ポリブチレンサクシネートが約113℃、ポリエチレンアジベートが約44℃、ポリプロピレンアジベートが約58℃、ポリブチレンアジベートが約58℃、ポリエチレンセバケートが約63℃、ポリプロピレンセバケートが約-41℃、ポリブチレンアジベート/テレフタレート(仕込みモル比；アジピン酸：テレフタル酸=1:1)が約120℃等が挙げられ、これらのものはポリエステル(B)として好ましく用いることができる。

【0035】ポリエステル(B)は、公知慣用の製造方法により得ることができる。例えば、ジオールとジカルボン酸とをモル比で1:1、5~1:1で窒素雰囲気下にて130~240℃の範囲の反応温度で1時間に5~10℃の割合で徐々に昇温させながら攪拌して水を留去する。4~12時間反応後、0.1KPa~100KPaの範囲で徐々に減圧度を上げながら過剰のジオールを留去する。2~3時間減圧後、エステル交換触媒(C)及び酸化防止剤を添加して0.5KPa以下で減圧しながら200~240℃で4~12時間反応させることにより、高粘性のポリエステル(B)を得ることができる。

【0036】この時使用するエステル交換触媒としては、周期律表II、III、IV族からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属または金属化合物からなる触媒を用いることができる。より具体的には、Ti、Sn、Zn、Mg、Al、Zr、Hf等の金属または金属

化合物からなる触媒が好ましく、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンオキシアセチルアセトナート、オクタン酸スズ、2-エチルヘキサン酸スズ、アセチルアセトナート亜鉛、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、4塩化ジルコニウム、4塩化ハフニウム、4塩化ハフニウムテトラヒドロフラン錯体等がさらに好ましい。

【0037】また、ポリエステル(B)を製造する場合のエステル交換触媒の使用量は、ポリエステル(B)に対し、10~1000ppm、好ましくは、20~500ppm、更に好ましくは、30~300ppmである。

【0038】エステル交換反応時に問題となるポリエステルの着色を低減させるために、更に亜リン酸エステル化合物等の酸化防止剤を10~2000ppm添加することが好ましい。

【0039】上述の製造方法により得られたポリエステル(B)を、さらに熔融粘性低減のため、ポリエステルの分岐状にしたり、ポリエステルの更に公知慣用の酸無水物又は多価イソシアネート等と公知慣用の方法で反応させて高分子量化することもできる。

【0040】次に熔融温度は、ポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)とを熔融させるため、ポリヒドロキシカルボン酸(A)の熱分解温度以下であれば特に制限されないが、ポリヒドロキシカルボン酸(A)の融点(以下、 T_m と省略することがある。)+60℃以下が好ましく、さらにポリヒドロキシカルボン酸(A)の $T_m+50℃$ 以下がより好ましい。下記にポリヒドロキシカルボン酸(A)及びポリエステル(B)の融点の例を示す。

【0041】ポリヒドロキシカルボン酸(A)の融点の例としては、ポリ乳酸が約160~175℃、ポリプロラクトンが約60℃、ポリグリコール酸が約235℃、ポリヒドロキシブチレート/バリレート共重合体が約120~165℃が挙げられる。従って、熔融温度としては100~280℃の範囲が好ましく挙げられる。

【0042】ポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)との質量比は特に限定されるものではないが、99:1~15:85が好ましく、95:5~20:80が特に好ましい。とりわけ、後述するポリヒドロキシカルボン酸用の耐衝撃性付与剤として用いる場合には、ポリヒドロキシカルボン酸との相溶性を高めるため、ポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)との質量比は、99:1~40:60であることが好ましい。

【0043】次に、本発明で用いるエステル交換触媒(C)は、周期律表II、III、IV族からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属または金属化合物からなる触媒を用いることができる。好ましくは、Ti、Sn、Zn、Mg、Al、Zr、Hf等の金属または金

属化合物で、さらに好ましくは、チタン系アルコキサイド触媒、具体的には $Ti(OC_nH_{2n+1})_4$ （式中の n は、1～8の整数値）が挙げられ、さらに、チタンテトライソプロポキシド、又はチタンテトラブトキシドが好ましく挙げられる。

【0044】また、本発明で使用するエステル交換触媒（C）の使用量としては、実質的に反応速度を促進する程度のものであればよく、特に制限されない。しかし、使用量が多い場合、反応温度、反応時間、減圧度にもよるが樹脂の着色、ポリヒドロキカルボン酸（A）、とりわけポリヒドロキカルボン酸（A）としてポリ乳酸を用いた場合、エステル交換触媒（C）の作用により解重合を促進する。よって、触媒の使用量は、反応条件によって異なるが、ヒドロキカルボン酸（A）とポリエステル（B）との全量に対し、10～1000ppm、好ましくは、20～800ppm、更に好ましくは、30～500ppmの範囲である。該使用量であれば、得られる共重合体の着色や解重合の進行を最小限にすることができ好ましい。

【0045】反応温度は原料のポリヒドロキカルボン酸（A）及びポリエステル（B）の熔融温度以上で、かつポリヒドロキカルボン酸（A）又はポリエステル（B）の熱分解温度以下であれば特に限定されないが、反応を速やかに行うため、100～280℃が好ましく、さらに180～250℃の範囲がより好ましい。

【0046】減圧度は、実質的に反応速度を促進する程度であれば特に制限されるものではないが、5,000Pa以下が好ましく、2,000Pa以下がより好ましく、700Pa以下が特に好ましい。

【0047】本発明の製造方法により得られたポリヒドロキカルボン酸系共重合体は、従来公知の方法で、該共重合体中に残留するモノマー、エステル交換触媒（C）を除去したり、エステル交換触媒（C）を失活させることにより、保存安定性をさらに向上させることができる。

【0048】残留するモノマーの除去方法としては、触媒失活処理後に減圧脱揮により除去すればよい。また、エステル交換触媒（C）の除去方法としては、例えば溶媒としてメタノール／塩酸水溶液、又はアセトン／塩酸水溶液、又はこれらの混合溶液に、ポリヒドロキカルボン酸系共重合体の樹脂ペレットをつけ込んだり、ポリヒドロキカルボン酸系共重合体を溶液状態で上記溶液に混合してポリマーを沈殿化させながら洗浄する方法等が挙げられる。このような方法により、微量な残留モノマーや、オリゴマーなども同時に洗浄除去することも可能である。また、エステル交換触媒（C）の失活方法としては、ポリヒドロキカルボン酸系共重合体の製造又は製造後に触媒失活剤を添加してエステル交換触媒（C）を失活させることができる。通常、触媒失活剤は、キレート様の形態でポリヒドロキカルボン酸系共

重合体中のエステル交換触媒（C）に配位しポリヒドロキカルボン酸系共重合体に含有されるが、更に溶剤洗浄等により除去してもよい。

【0049】触媒失活剤の添加量は、ポリヒドロキカルボン酸系共重合体の製造の際に用いるエステル交換触媒（C）の種類、反応条件によって異なるが、用いたエステル交換触媒（C）を失活させる量であれば特に限定されるものではないが、反応終了後のポリマー取り出し前や混練時に、質量換算で、エステル交換触媒（C）1部に対し、0.001～10部使用することが好ましく、0.1～5部使用することがより好ましく、0.5～3部使用することがさらに好ましい。

【0050】本発明に用いる触媒失活剤は、従来公知の触媒失活剤であればよく、例えばキレート化剤や酸性リン酸エステル類等が挙げられる。

【0051】本発明の製造方法により得られるポリヒドロキカルボン酸系共重合体は、10,000～400,000の範囲にあることがより好ましく、10,000～300,000の範囲にあることが更に好ましく、10,000～250,000の範囲にあることが特に好ましい。

【0052】また、本発明の製造方法により得られるポリヒドロキカルボン酸系共重合体の共重合体の形態は、ポリヒドロキカルボン酸（A）をAと記し、ポリエステル（B）をBと記したとき、AB型のブロック共重合体、ABA型のブロック共重合体、それ以外のいずれであってもよい。

【0053】また、本発明の製造方法により得られるポリヒドロキカルボン酸系共重合体は、ポリヒドロキカルボン酸（A）とポリエステル（B）との質量比にもよるが、優れた柔軟性、透明性、耐衝撃性及び分解性を呈する。

【0054】例えば、ポリヒドロキカルボン酸（A）とポリエステル（B）との質量比が、（A）：（B）＝25：75～98：2の場合、本発明のポリヒドロキカルボン酸系共重合体は、優れた柔軟性を呈す。例えば、該組成物をフィルム化し、レオメトリクス株式会社製のRSAIIで測定した室温での貯蔵弾性率（E'）は0.5KPa～3.0KPaの範囲を示し、より優れたものは、0.6KPa～2.5KPaの範囲を示す。

【0055】また、いずれの組成物もT_gが45℃以上を示す。耐熱性を低下させないという観点で低分子系可塑剤や一般のポリエステル系可塑剤よりも優れる。また、該ポリヒドロキカルボン酸系共重合体は、優れた透明性を維持することができる。例えば、ポリヒドロキカルボン酸（A）として、ポリ乳酸を用いた場合、ポリ乳酸とポリエステル（B）の質量比が90：10である時の厚さ200μmのプレスフィルムのヘイズ値は35%以下、より好ましくは1～30%、さらに好ましくは1～25%である。該ポリヒドロキカルボン酸系共

重合体は、無延伸フィルム或いは延伸フィルムで0.1 J以上、好ましくは0.2~5 Jのデュボン衝撃強度を有し、または、延伸熱セットフィルムで1 J以上、好ましくは1~10 Jのフィルムインパクトを有する。

【0056】該ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体を用いた成形品又は10×10 cm正方形、250 μm厚のフィルムを35℃、湿度80%の恒温恒湿器に放置したとき、該成形品表面から60日以上ブリード物が現れない。

【0057】さらに本発明で得られるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体は、良好な分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海水中では数カ月の間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たないまでに分解可能である。また、コンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解され、また焼却しても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

【0058】また、本発明のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体はポリヒドロキシカルボン酸に対する耐衝撃性付与剤として好ましく用いることができる。ただし、本発明において「耐衝撃性付与剤」とは、樹脂に添加することによって、耐衝撃性を付与することができる添加剤を意味するものとする。

【0059】上述した製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(D)のうち、その重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度60℃以下のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(D')からなるものが本発明の耐衝撃性付与剤として好ましく用いられる。耐衝撃性付与剤をマトリックスポリマーであるポリヒドロキシカルボン酸(E)に添加することにより、マトリックスポリマーの耐衝撃性、柔軟性、引張強度を向上させ耐熱性を維持し、ブリードアウトを抑制することができる。

【0060】ただし、ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(D')の重量平均分子量は10,000以上のものが好ましいが、さらに、透明性を維持させ、ブリードアウトの抑制を向上させ、かつ、優れた耐衝撃性を付与するためには、重量平均分子量が20,000~200,000の範囲のものが好ましく、30,000~200,000の範囲のものがより好ましく、40,000~150,000の範囲のものが特に好ましい。

【0061】重量平均分子量が10,000以上の乳酸系ポリエステルとすることによって、ポリヒドロキシカルボン酸に添加した場合に、十分な可塑効果や衝撃強度を付与することができ、また、組成物の透明性を低下させることもない。一方、分子量の上限は特にないが、一般的に200,000以下であり、使用しやすさから150,000以下である。

【0062】ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(D')のガラス転移温度(Tg)は、-70℃~60

℃の範囲が好ましく、-65℃~60℃の範囲が特に好ましい。

【0063】重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度を60℃以下となるように設計した本発明の耐衝撃性付与剤となるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(D')は、20℃における貯蔵弾性率(E')が、2.5ギガパスカル(GPa)以下、好ましくは0.1~2.0 GPaのものである。

【0064】次に、本発明の耐衝撃性付与剤及びポリヒドロキシカルボン酸(E)を含有するポリエステル組成物(F)について説明する。

【0065】本発明のポリエステル組成物(F)に用いられるマトリックスポリマーであるポリヒドロキシカルボン酸(E)としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート、ヒドロキシブチレートとヒドロキシバリレートの共重合体、ポリカプロラクトン等が挙げられる。これらの中でも、ポリ乳酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリカプロラクトンが好ましく、ポリ乳酸が特に好ましい。これらのポリヒドロキシカルボン酸の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、一般的に重量平均分子量50,000以上が好ましく、70,000以上がより好ましく、100,000以上が特に好ましく、かつ500,000以下のものが好ましい。

【0066】本発明の耐衝撃性付与剤は、そのままポリ乳酸などのポリヒドロキシカルボン酸(E)と混練してもよいし、予めポリヒドロキシカルボン酸(E)と高濃度でブレンドしたマスターバッチの状態でも用いることができる。

【0067】本発明の耐衝撃性付与剤を構成するポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(D')と、ポリヒドロキシカルボン酸(E)の混練比は本発明の効果が達成する比率であればよく特に限定されるものではないが、好ましくは(D'):(E)=3:97~70:30であり、更に好ましくは5:95~50:50、特に好ましくは5:95~40:60である。この組成比の範囲内では、ポリエステル組成物の耐熱性、耐衝撃性、ブリードアウト性がバランス良く改善される。

【0068】耐衝撃性付与剤とポリヒドロキシカルボン酸(E)との混練条件は、添加するポリヒドロキシカルボン酸(E)の融点以上での混練となるが、本発明の耐衝撃性付与剤(E)を構成するポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(D')の融点が100~280℃であることから、180~200℃前後であることが好ましい。200℃を大きく超える場合は、ポリヒドロキシカルボン酸(E)の分子量低下をふまえて、混練時間や混練回転数などを調整する必要がある。

【0069】混練機器は、押し出し機やニーダー、バッチ式混練機など公知慣用のものが用いられる。また、反応釜中での混練や、粘性の高い場合はスタティックミキ

サーを用いたブレンドも可能である。溶剤を用いての湿式ブレンドでも同様なブレンドが可能であるが、溶剤を脱揮する際には、高温下で減圧し、ポリマーの分離を防ぐため短時間で言う方が好ましい。

【0070】本発明のポリエステル組成物(F)は、Tダイキャスト成形やインフレーション成形等の押出成形等の公知慣用の方法により容易にフィルムに加工できる。また、複数の押出機による多層化を行うことも可能である。なお、通常厚みによりシート、フィルムを慣用的に使い分けているが、本発明では混乱を避けるために総称してフィルムというものとする。本発明のフィルムの厚みは特に制限されないが、一般的に用いられている $5\mu\text{m}$ ~ 2mm を言うものとする。

【0071】ポリエステル組成物(F)は、吸湿性が高いために加水分解しやすく、フィルム等の包装材の加工にあたっては、一般的な単軸押出機で容易に可能であるが水分管理が重要となり、ベントを付設した二軸押出機を用いると、脱水効果が高いため、事前乾燥は必要なく、効率的な成膜が可能である。

【0072】単軸押出機を使用する時には、押出機内での加水分解を避けるため真空乾燥器等により除湿乾燥を行い、原料中の水分を 50ppm 以下に抑えるのが好ましい。適正な押出温度は使用するポリエステル組成物(F)の分子量、残存ラクタイド量によって異なるが、流動開始温度以上が望ましい。

【0073】Tダイキャスト成形でポリエステル組成物(F)をフィルム化する際の溶融温度は、特に限定されないが、通常、ポリエステル組成物(F)の融点より $10\sim 60^\circ\text{C}$ 高い温度である。溶融押し出されたフィルムは、通常、所定の厚みになるようにキャストイングされ、必要により冷却される。その際、フィルム厚が厚い場合は、タッチロール、エアナイフ、薄い場合には静電ピンニングを使い分けることにより均一なフィルムとする。

【0074】成膜されたフィルムは、ガラス転移点以上、融点以下の温度でテンター方式やインフレーション方式等の公知慣用の方法で、一軸および二軸に延伸することができる。延伸処理を施すことにより、分子配向を生じさせ、耐衝撃性、剛性、透明性等の物性を改良することが出来る。

【0075】一軸延伸の場合は、ロール法による縦延伸又はテンターによる横延伸により、縦方向又は横方向に $1.3\sim 10$ 倍延伸するのが好ましい。二軸延伸の場合は、ロール法による縦延伸及びテンターによる横延伸が挙げられ、その方法としては、一軸目の延伸と二軸目の延伸を逐次的に行っても、同時に行っても良い。延伸倍率は、縦方向及び横方向にそれぞれ $1.3\sim 6$ 倍延伸するのが好ましい。延伸倍率がこれ以上低いと十分に満足し得る強度を有するフィルムが得難く、また、高いと延伸時にフィルムが破れてしまい良くない。なお、シュリ

ンクフィルム等の特に加熱時の収縮性を要求するような場合には、一軸或いは二軸方向への $3\sim 6$ 倍等の高倍率延伸が好ましい。

【0076】延伸温度は、ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(D')のガラス転移点(以下、 T_g という。)~(T_g+50) $^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $T_g\sim (T_g+30)^\circ\text{C}$ の範囲が特に好ましい。延伸温度が T_g 未満では延伸が困難であり、(T_g+50) $^\circ\text{C}$ を越えると延伸による強度向上が認められないことがある。

【0077】また、耐熱性を向上させるために、延伸直後にヒートセットを行い、歪の除去或いは結晶化を促進することにより耐熱特性を向上させることもできる。

【0078】また、耐熱性を向上させるために、延伸直後の緊張下で熱セット処理を行うと、歪の除去或いは結晶化を促進することにより耐熱特性を向上させることができる。熱セット処理温度は、結晶化温度(T_c)より 20°C 低い温度から、乳酸ポリマーの融点未満の温度で行うことができるが、 $70\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは、 $90\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で行うと耐熱性だけではなく、引張伸び等他のフィルム物性も向上するので、望ましい。

【0079】熱セット処理時間は通常1秒から30分間であるが、生産性等の実用性を考えた場合、この時間は短い程良いため、好ましくは1秒~3分間、より好ましくは1秒~1分間である。

【0080】これらフィルム成膜の際に、一般的なフィラー、例えばタルク、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、ケイソウ土、パーライト等の無機系充填剤、或いは木粉等の有機系充填剤を混入添加しても良い。

【0081】また、本発明のポリエステル組成物(F)には、公知慣用の酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、滑剤、界面活性剤、着色剤、発泡剤を使用することもできる。これらの添加量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されるものではないが、ポリエステル組成物(F)に対して、質量換算で $0.01\sim 10\%$ の量で添加することが好ましい。

【0082】本発明のポリエステル組成物に事前含浸させるか、押出工程の途中で押出機内に直接供給することにより発泡体とすることもできる。また押出ラミ、ドライラミ或いは共押出により紙、アルミホイル或いは他の分解性ポリマーフィルムとの積層化も可能である。

【0083】フィルムの二次加工法としては、真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法等の公知慣用の方法を用いることができる。本発明のポリエステル組成物(F)のフィルム化は、汎用樹脂のフィルム製造に使用されている既存装置を用い、成形することが可能である。

【0084】真空成形、真空圧空成形の場合には、ブラグアシスト成形を行っても良い。延伸フィルムについては圧空成形を行うのが好ましい。なおこれら成形時に金

型の加熱、冷却も任意に併用することができる。特に、金型を結晶化温度以上に加熱し、結晶化を積極的に進めることにより耐熱性能を向上させることもできる。

【0085】インフレーション成形の際は、通常のサーキュラーダイ、エアリングを備えた成形装置で容易に成形でき、特別の付属装置は必要としない。なおこの際偏肉を避けるため、ダイ、エアリング或いはワインダーの回転を行っても良い。

【0086】フィルム製造については、横ビロー製袋機、縦ビロー製袋機、ツイストバック製袋機等通常の製袋機で容易にヒートシールし、袋状物を得ることができる。

【0087】これらフィルム以外の加工製品を得る際には、通常の射出成型機を用いて容器等の型物を問題なくを得ることができる。

【0088】またブロー成形も容易で、既存の成型機を使用することにより単層、多層ボトルを容易に成形を行うことができる。プレス成形についても特段の問題はなく通常の成型機で単層或いは積層製品を得ることができる。

【0089】本発明のポリエステル組成物(F)は、耐衝撃性付与剤を添加することにより、優れた耐衝撃性を示す。本発明の耐衝撃性付与剤の添加量を調整することにより、無延伸フィルム或いは延伸フィルムで0.20 J以上、好ましくは0.3~5 Jのデュボン衝撃強度を有し、または、延伸熱セットフィルムで1 J以上、好ましくは1~10 Jのフィルムインパクトを有する。

【0090】さらに、本発明のポリエステル組成物(F)は本発明の耐衝撃性付与剤を添加することにより、優れた柔軟性を呈し、例えば、該組成物(F)をフィルム化し、レオメトリクス株式会社製のRSAIIで測定した室温での貯蔵弾性率(E')は0.5~3.0 KPaの範囲を示し、より優れたものは、0.6~2.4 KPaの範囲を示す。

【0091】また、いずれの組成成分もTgが50℃以上を保持し、耐衝撃性を高めながらベースポリマーの耐熱性を低下させないという観点で低分子系可塑剤や一般のポリエステル系可塑剤よりも優れる。

【0092】また、本発明の耐衝撃性付与剤は、ポリヒドロキシカルボン酸(E)に添加しても優れた透明性を維持することができる。例えば、質量換算でポリ乳酸100部に対し耐衝撃性付与剤30部を添加した厚さ250μmのプレスフィルムのヘイズ値は35%以下、より好ましくは1~30%、さらに好ましくは1~25%である。

【0093】本発明の耐衝撃性付与剤を含んだポリエステル組成物(F)を用いた成形品又は(10×10cm正方形、250μm厚の)フィルムを35℃、湿度80%の恒温恒湿器に放置したとき、該成形品表面から60日以上ブリード物が現れない。

【0094】さらに、本発明で得られる耐衝撃性付与剤及び該剤とポリヒドロキシカルボン酸(E)とを含むポリエステル組成物(F)は、良好な分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海水中では数カ月の間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たないまでに分解可能である。また、コンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解され、また焼却しても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

【0095】本発明のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(C)、及びポリエステル組成物(F)は、各種成形品、成形用樹脂、シート・フィルム用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤樹脂、医療用材料、紙へのラミネーション、発泡樹脂材料等、特に包装材料、接着剤として有用である。

【0096】包装材料としては、例えば、フィルムとしてはトレイ、カップ、皿、プリスター等、フィルムとしては、ラップフィルム、食品包装、その他一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に有用である。

【0097】また、その他の用途としてブロー成形品としても有用に用いられ、例えば、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器等に、また衛生用品として、紙おむつ、生理用品、更には、医療用として人工腎臓、縫合糸等に、また農業資材として、発芽フィルム、種ヒモ、農業用マルチフィルム、緩効性農薬及び肥料のコーティング剤、防鳥ネット、養生フィルム、苗木ポット等に有用である。

【0098】また、漁業資材としては漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等に、また射出成形品としては、ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセット、使い捨てのスプーン・フォーク、ボールペン等の文房具等に有用である。

【0099】また、紙へのラミネーション製品としては、トレイ、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ、プリペイドカード、風船、パンティーストッキング、ヘアーキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、ブラ手袋、ヘアーキャップ、ローブ、不織布、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、煙草のフィルター等が挙げられる。

【0100】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。また、実施例において特に断りが無い限り「部」又は「%」は質量換算とする。

【0101】実施例で行った測定は以下のとおりである。

(分子量測定) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置(以下、GPCと省略する。東ソー株式会社

製HLC-8020、カラム温度40℃、テトラヒドロフラン溶媒、流量1ml/min)により標準ポリスチレンサンプルとの比較で測定した。

【0102】(熱的物性測定) 示差走査熱量測定装置(以下、DSCと省略する。セイコー電子工業株式会社製DSC220C)を用い、-100~200℃の範囲を昇温速度10℃/minで測定した。

【0103】(プロトン核磁気共鳴測定(以下、¹H-NMRと省略する。)) 測定サンプル30mgをクロロホルム-d(CDC1₃) 0.5mLに溶解し、これをNMR用ガラスアンブルに入れ、¹H-NMR装置(日本電子株式会社製のJNM-LA300)にて25℃で測定した。

【0104】(透明性測定; 以下、「ヘイズ」と省略する。) ポリエステル組成物3.8gと12cm×12cmの正方形をくりぬいた厚さ200μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを厚さ100μmのポリイミドフィルムではさみ、190~200℃で熔融しながら圧力50kg/cm²で1分間プレスした。この後、5分間水冷プレス機にかけ、取り出して24時間室温に放置した。この得られたフィルムを縦5cm×横5cmに切り、濁度計(日本電色工業株式会社製ND-1001DP)にて測定した。

【0105】(デュボン衝撃強度試験) JIS K 5400のデュボン衝撃強度測定法を用いて、一定重さの重錘の高さを変えて落下させ、破壊の有無により、先に得られたフィルムの50%破壊エネルギーを求めた。フィルムとの打突部は鋼製であり、半径6.3mmの滑らかな半球状(ウエシマ製作所製)である。

【0106】(ブリードアウト試験及び評価方法) 先に得られたフィルムを35℃、湿度80℃に保ってタバイエスバック社製高温恒湿器PR-2F中に放置した。そして、200日以上経過してもブリードアウトしないものを○、ブリードアウトしたものを×と表記した。

【0107】(参考例1)(脂肪族ポリエステルB-1の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、セバシン酸(以下、SeAと省略する。)を1モル当量とプロピレングリコール(以下、PGと省略する。)を1.4モル当量仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトライソプロポキシド100ppmを添加し、0.1KPaまで減圧して8時間撹拌して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量(以下、Mnと省略する。)が35,000、重量平均分子量(以下、Mwと省略する。)が63,000の脂肪族ポリエステル(B-1)を得た。

【0108】(参考例2)(脂肪族ポリエステルB-2の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、SeAを1モル当量とPGを1.4モル当量仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシド50ppmを添加し、0.1KPaまで減圧して3時間撹拌した。反応後に、ピロメリット酸二無水物(以下、PMDAと省略する。)2部を添加し、210℃で0.1KPaで減圧しながら3時間撹拌して、GPCによるMnが33,000、Mwが75,000の脂肪族ポリエステル(B-2)を得た。

【0109】(参考例3)(脂肪族ポリエステルB-3の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、コハク酸(以下、SuAと省略する。)を76部とアジピン酸(以下、AAと省略する。)を24部、ジカルボン酸の1モル当量に対して1.4モル当量の1,4ブタンジオール(以下、1,4BGと省略する。)を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱撹拌した。反応後に得られたポリエステルを20%トルエン溶液に調製し、ポリエステルに対して0.05部のヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HMDIと省略する。)を加えた。更に、オクタン酸スズをポリエステルに対して0.01部添加して60℃で1時間撹拌して、Mnが51,000、重量平均分子量Mwが95,000の脂肪族ポリエステル(B-3)を得た。

【0110】(参考例4)(脂肪族ポリエステルB-4の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、コハク酸(以下、SuAと省略する。)を1モル当量とプロピレングリコール(以下、PGと省略する。)を1.4モル当量を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンテトライソプロポキシド150ppmを添加し、0.1KPaまで減圧して6時間撹拌し、Mnが18,000、Mwが27,000の脂肪族ポリエステル(B-4)を得た。

【0111】(参考例5)(脂肪族・芳香族ポリエステルB-5の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した500mLフラスコに、AAを47部、TPAを53部、ジカルボン酸の1モル当量に対して1.4モル当量の1,4BGを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタンイソプロポキシド100ppmを添加し、0.1KPaまで減圧して7時間撹拌した。GPCを用いたポリスチレン換算によるMnが48,000、Mwが10

3,000の脂肪族・芳香族ポリエステル(B-5)を得た。

【0112】(参考例6)(脂肪族ポリエステルB-6の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した10L反応槽に、「エンボール1062」(コグニス社製部分水添した炭素原子数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体であるダイマー酸;以下、DAHと省略する。)DAH66部、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸(イーストマンケミカル社製;以下、CHDAと省略する。)34部、ジカルボン酸の1モル当量に対して、0.9モル当量のエチレングリコール(以下、EGと省略する。)と0.5モル当量の1,6-ヘキサジオール(以下、1,6HDと省略する。)を仕込み、窒素気流下で15

0℃から1時間に7℃ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてトリブチルスズオキシド50ppmを添加し、0.1KPaまで減圧して2時間撹拌した。反応後、反応後に得られたポリエステルを20%トルエン溶液に調製し、ポリエステルに対して0.05部のHMDIを加えた。さらにオクタン酸スズをポリエステルに対して0.01部添加して60℃で1時間撹拌して、Mnが25,000、Mwが55,000の高粘度液状の脂肪族ポリエステル(B-6)を得た。

【0113】

【表1】

	参考例1	参考例2	参考例3
ジオール成分	PG	PG	1,4BG
ジカルボン酸成分	SeA	SeA	SuA/AA
組成比(質量)	—	—	(76/24)
高分子量化剤	—	PMDA	HMDI
融点(℃)	-21	-23	94
ポリエステル名	B-1	B-2	B-3
Mw	63,000	75,000	95,000
Mn	35,000	33,000	51,000

【0114】

【表2】

	参考例4	参考例5	参考例6
ジオール成分	PG	1,4BG	EG/1,6HD
組成比(モル)	—	—	0.9/0.5
ジカルボン酸成分	SuA	TPA/AA	DAH/CHDA
組成比(質量)	—	53/47	66/34
高分子量化剤	—	—	HMDI
融点(℃)	—	118	-11
ポリエステル名	B-4	B-5	B-6
Mw	27,000	103,000	55,000
Mn	18,000	48,000	25,000

【0115】(実施例1)(ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体C-1の合成)

脂肪族ポリエステル(B-1)を50部と、ポリ乳酸(Mw170,000、Mn92,000;以下、PLA1と省略する。)を50部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、210℃で溶融させた。その後、200℃、窒素雰囲気下で、チタンテトラブトキシドを100ppm添加し、減圧度0.1KPaで5時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート50

0ppmを添加して、Mnが52,000、Mwが108,000のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(C-1)を得た。得られたC-1は、溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC測定で単一ピークを示し共重合体であることを確認した。

【0116】(実施例2)(ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体C-2の合成)

脂肪族ポリエステル(B-1)を10部と、PLA1を90部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、2

10℃で溶融させた。その後、200℃、窒素雰囲気下で、チタンテトラブトキシドを100ppm添加し、減圧度0.05KPaで5時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート300ppmを添加して、Mnが70,000、Mwが126,000のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(C-2)を得た。得られたC-2は、溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC測定で単一ピークを示し共重合体であることを確認した。

【0117】得られたC-2を乾燥した後、温度190℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作成した。このフィルムはヘーズが15%、デュボン衝撃強度が0.51J、25℃における貯蔵弾性率が1.8GPaであり、ブリードアウト評価は○であった。

【0118】(実施例3)(ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体C-3の合成)

脂肪族ポリエステル(B-2)を40部と、ポリ乳酸(Mw87,000、Mn42,000;以下、PLA2と省略する。)を60部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、210℃で溶融した。その後、200℃、窒素雰囲気下で、チタンテトラブトキシドを80ppm添加し、減圧度0.3KPaで5時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート500ppmを添加して、Mnが58,000、Mwが186,000のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(C-3)を得た。得られたC-3は、溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC測定で単一ピークを示し共重合体であることを確認した。

【0119】(実施例4)(ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体C-4の合成)

脂肪族ポリエステル(B-3)を30部と、ポリカプロラクトン(Mw52,000、Mn32,000;以下、PCLと省略する。)を70部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、170℃で溶融した。その後、180℃、窒素雰囲気下で、チタンテトラブトキシドを80ppm添加し、減圧度0.5KPaで6時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート300ppmを添加して、Mnが44,000、Mwが83,000のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(C-4)を得た。得られたC-4は、溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は半固体であった。また、GPC測定で単一ピークを示し共重合体であることを確認した。

【0120】(実施例5)(ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体C-5の合成)

脂肪族ポリエステル(B-4)を50部と、ポリ乳酸(Mw160,000、Mn85,000;以下、PLA3と省略する。)を50部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、210℃で溶融した。その後、200℃、窒素雰囲気下で、チタンテトラブトキシドを12

0ppm添加し、減圧度0.2KPaで10時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート300ppmを添加して、Mnが27,000、Mwが41,000のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(C-5)を得た。また、GPC測定で単一ピークを示し共重合体であることを確認した。

【0121】(実施例6)(ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体C-6の合成)

脂肪族・芳香族ポリエステル(B-5)を90部と、ポリ乳酸(Mw143,000、Mn80,000;以下、PLA4と省略する。)を10部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、195℃で溶融した。その後、190℃、窒素雰囲気下で、チタンイソプロポキシドを50ppm添加し、減圧度1.3KPaで10時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート300ppmを添加して、Mnが46,000、Mwが105,000のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(C-6)を得た。得られたC-6は、溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。

【0122】(実施例7)(ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体C-7の合成)

脂肪族ポリエステル(B-6)を10部と、ポリ乳酸(Mw250,000、Mn160,000;以下、PLA5と省略する。)を90部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、210℃で溶融した。その後、200℃、窒素雰囲気下で、チタンテトライソプロポキシドを500ppm添加し、減圧度2.0KPaで4時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート300ppmを添加して、Mnが36,000、Mwが115,000のポリヒドロキシカルボン酸系共重合体(C-7)を得た。得られたC-7は、溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。

【0123】(比較例1)脂肪族ポリエステル(B-1)を50部と、PLA1を50部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、210℃で溶融させた。その後、200℃、窒素雰囲気下で、チタンテトラブトキシドを100ppm添加し、大気圧下で8時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート350ppmを添加して、Mnが26,000、Mwが46,000のポリヒドロキシカルボン酸と脂肪族ポリエステルを含むポリエステル組成物(C-8)を得た。得られたC-8は、溶融後の分子量に比して著しく低く、性状は高粘度液状であった。また、C-8には多量のラクチドが含まれていた。

【0124】(比較例2)脂肪族ポリエステル(B-2)を70部と、PLA4を30部を攪拌翼の付いたセパラブルフラスコに入れ、220℃で溶融させた。その後、195℃、窒素雰囲気下で、大気圧下で5時間反応させた。反応終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート50ppm添加して、Mnが38,000、Mwが70,

000のポリヒドロキシカルボン酸と脂肪族ポリエステルを含むポリエステル組成物(C-9)を得た。得られたC-9は、熔融後の分子量に比して著しく低く、性状は高粘度液状であった。また、C-9には多量のラクチドが含まれていた。

【0125】上記、実施例1～実施例7で得られたポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の製造結果を表3、表4、比較例1、比較例2を表5に示した。

【0126】実施例1～実施例7で得られたポリヒドロキシカルボン酸系共重合体の分子量は、熔融後の分子量に比して大きかったのに対し、比較例1、比較例2の分子量は、熔融後の分子量に比して著しく小さく、多量のラクチドが含まれていた。また、NMRスペクトル測定

により決定した、実施例1～実施例7で得られたポリヒドロキシカルボン酸系共重合体のポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)の質量比は、ポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)の仕込量とはほぼ同量であった。一方、NMRスペクトル測定により決定した、比較例1、比較例2で得られた組成物のポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)の質量比は、ポリヒドロキシカルボン酸(A)とポリエステル(B)の仕込量と大きく異なり、ポリ乳酸の解重合が進行していた。

【0127】

【表3】

	項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリヒドロキシカルボン酸 (A)	ポリヒドロキシカルボン酸	PLA 1	PLA 1	PLA 2	PCL
	Mw	170,000	170,000	87,000	57,000
	Mn	92,000	92,000	42,000	32,000
	仕込量 (質量)	50	90	60	30
ポリエステル (B)	ポリエステル	B-1	B-1	B-2	B-3
	仕込量 (質量)	50	10	40	70
ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体	ポリマー名	C-1	C-2	C-3	C-4
	Mw	108,000	126,000	186,000	83,000
	Mn	52,000	70,000	58,000	44,000
	T _g (°C)	47, 53	47, 53	47, 53	12
	T _m (°C)	21, 165	21, 165	24, 161	57, 94
	ポリヒドロキシカルボン酸/ポリエステルの質量比	47/53	90/10	58/42	31/69

【0128】

【表4】

	項目	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリヒドロキシカルボン酸 (A)	ポリヒドロキシカルボン酸 Mw	PLA 3	PLA 4	PLA 5
	Mn	160,000	143,000	250,000
	Mn	85,000	92,000	160,000
	仕込量 (質量)	50	10	90
ポリエステル (B)	ポリエステル	A-4	A-5	A-6
	仕込量 (質量)	50	90	10
ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体	ポリマー名	C-5	C-6	C-7
	Mw	41,000	105,000	115,000
	Mn	27,000	46,000	36,000
	T _g (°C)	1	23, 55	47, 56
	T _m (°C)	161	115, 170	11, 172
	ポリヒドロキシカルボン酸/ポリエステルの質量比	48/52	10/90	90/10

【0129】

【表5】

	項目	比較例 1	比較例 2
ポリヒドロキシカルボン酸 (A)	ポリヒドロキシカルボン酸 Mw	PLA 1	PLA 4
	Mn	170,000	143,000
	Mn	92,000	92,000
	仕込量 (重量)	50	30
ポリエステル (B)	ポリエステル	A-1	A-1
	仕込量 (重量)	50	70
ポリエステル組成物	ポリマー名	C-8	C-9
	Mw	46,000	70,000
	Mn	26,000	38,000
	T _g (°C)	-51	-50
	T _m (°C)	23, 160	23, 160
	ポリヒドロキシカルボン酸/ポリエステルの質量比	34/66	26/74

【0130】(実施例8)(ポリエステル組成物P-1及びフィルム作製)

PLA1を100部と、C-1を10部を各々乾燥した後、東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて190℃で加熱しながら10分間混練し、ポリエステル組成物P-1を得た。得られたP-1を温度190℃でホ

ットプレスして、200μmのフィルムを作製した。

【0131】(実施例9)(ポリエステル組成物P-2及びフィルム作製)

PLA4を100部と、C-3を10部を各々乾燥した後、東洋精機社製ラボプラストミル2軸押出機を用いて200℃で加熱しながら混練し、ポリエステル組成物P-2を得た。更に池貝社製単軸押出機でペレット化した。得られたP-2ペレットを温度190℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作製した。

【0132】(実施例10)(ポリエステル組成物P-3及びフィルム作製)

PLA4を100部と、C-4を10部を各々乾燥した後、東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて180℃で加熱しながら10分間混練し、ポリエステル組成物P-3を得た。得られたP-3を温度190℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作製した。

【0133】(実施例11)(ポリエステル組成物P-4及びフィルム作製)

PLA1を100部と、C-5を30部を各々乾燥した後、神戸製鋼社製20L反応槽で溶融攪拌し、次いで住友重機社製スタテックミキサーSMXへ送り込み30分間滞留させてポリマー組成物P-4を得た。更にP4を東芝機械社製2軸押出機によってペレット化した。得られたP-4ペレットを温度190℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作製した。

【0134】(実施例12)(ポリエステル組成物P-5及びフィルム作製)

PLA4を100部と、C-6を10部を各々乾燥した後、東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて1

80℃で加熱しながら10分間混練し、ポリエステル組成物P-5を得た。得られたP-5を温度195℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作製した。

【0135】(実施例13)(ポリエステル組成物P-6及びフィルム作製)

PLA4を100部と、C-7を15部を各々乾燥した後、東洋精機社製ラボプラストミル2軸押出機を用いて200℃で加熱しながら混練し、ポリエステル組成物P-6を得た。更に池貝社製単軸押出機でベレット化した。得られたP-6ベレットを温度195℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作製した。

【0136】(比較例3)(ポリエステル組成物P-7及びフィルム作製)

PLA1を100部と、比較例1で製造したC-8を10部を各々乾燥した後、東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて190℃で加熱しながら混練し、ポリエステル組成物P-7を得た。得られたP-7を温度190℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作

製した。

【0137】(比較例4)(ポリエステル組成物P-8及びフィルム作製)

PLA1を100部と、比較例2で製造したC-9を10部を各々乾燥した後、東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて190℃で加熱しながら混練し、ポリエステル組成物P-8を得た。得られたP-8を温度195℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作製した。

【0138】(比較例5)(PLA1のフィルム作製)
PLA1を乾燥した後、温度195℃でホットプレスして、200μmのフィルムを作製した。

【0139】実施例8～13及び比較例3、比較例4で得たフィルムについて、ヘーズ測定、デュボン衝撃強度測定、DMA測定からの25℃での貯蔵弾性率、ブリードアウト評価を表6～表8に示した。

【0140】

【表6】

項目	単位	実施例8	実施例9	実施例10
ポリエステル組成物		P-1	P-2	P-3
ポリヒドロキシカルボン酸		PLA1	PLA4	PLA4
配合部数	部	100	100	100
ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体		C-1	C-3	C-4
配合部数	部	10	10	10
ヘーズ	%	10	12	9
デュボン衝撃強度	J	0.38	0.33	0.30
貯蔵弾性率(25℃)	GPa	2.2	2.2	2.3
ブリードアウト評価		○	○	○

【0141】

【表7】

項目	単位	実施例11	実施例12	実施例13
ポリエステル組成物		P-4	P-5	P-6
ポリヒドロキシカルボン酸		PLA1	PLA4	PLA4
配合部数	部	100	100	100
ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体		C-5	C-6	C-7
配合部数	部	30	10	15
ヘーズ	%	5	12	9
デュボン衝撃強度	J	0.12	0.18	0.31
貯蔵弾性率(25℃)	GPa	1.4	1.9	1.7
ブリードアウト評価		○	○	○

【0142】

【表8】

項目	単位	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリエステル組成物		P-7	P-8	PLA1
ポリヒドロキシカルボン酸		PLA1	PLA1	PLA1
配合部数	部	100	100	100
ポリヒドロキシカルボン酸系共重合体		C-8	C-9	—
配合部数	部	10	10	—
ヘーズ	%	22	24	2
デュボン衝撃強度	J	0.35	0.32	0.08
貯蔵弾性率 (25℃)	GPa	2.4	2.5	3.2
ブリードアウト評価		×	×	○

【0143】本発明の製造方法で得られるポリヒドロキシカルボン酸系共重合体及びポリヒドロキシカルボン酸系共重合体を耐衝撃性付与剤として含有するポリエステル組成物は、実施例8～実施例14、比較例3～比較例5で示したように、ポリ乳酸単独、または大気圧下で得られた組成物に比して、2～7倍の耐衝撃性を有し、優れた透明性、柔軟性およびブリードアウトの抑制効果を有することがわかった。

【0144】(実施例15)(分解性試験)
実施例1～14で得られたポリエステル組成物をペースト状にしたもの又はフィルムを金網に挟み、45℃に保った電動コンポスト中に埋設した。30日後に金網を取り出したところ、ポリエステル組成物は、殆ど原形をとどめていなかった。更に60日後には、確認できないほどであった。このことから、本発明で得られるポリエステル組成物は、分解性にも優れていることがわかった。

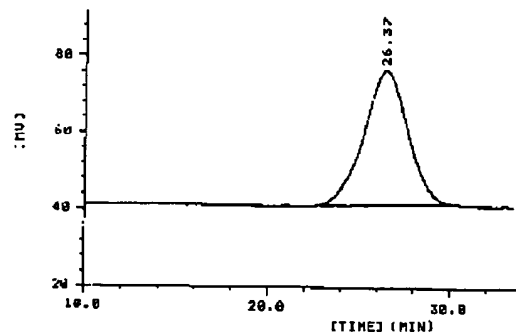
【0145】

【発明の効果】本発明により、ポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルを用い、十分な高分子量、耐衝撃性、柔軟性、分解性を有するポリエステル共重合体を得る新規な製造方法、とくにポリヒドロキシカルボン酸がポリ乳酸の場合には、さらに透明性を有するポリエステル共重合体を得る新規な製造方法を提供することができる。また、本発明によりポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルを用い、ポリヒドロキシカルボン酸類に対して優れた柔軟性、耐衝撃性を付与し、耐熱性を維持しつつブリードアウトの発現を抑制することができる耐衝撃性付与剤、該剤を得る新規な製造方法、さらにポリヒドロキシカルボン酸がポリ乳酸の場合には透明性を維持した優れた耐衝撃性付与剤を得る新規な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたポリヒドロキシカルボン酸系共重合体のGPC測定結果のチャートを示す。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CF032 CF042 CF052 CF062
CF072 CF082 CF092 CF102
CF181 CF182 CF191 GA00
GB01 GC00 GG01 GG02 GH01
GJ01 GK04
4J029 AA05 AB04 AB07 AC03 AE03
AE06 AE11 AE13 BA02 BA03
BA04 BA05 BF25 CA02 CA03
CA04 CA05 CA06 CB05A
CB06A CC06A EA05 EG09
HA01 HB01 JB131 JF321
KB15 KC01 KC06 KE02